

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 45.781

N° 1.469.262

Classification internationale :

C 07 c

**Fabrication d'hydrocarbures halogénés.**

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 13 janvier 1966, à 14<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 janvier 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 6 du 10 février 1967.)

(2 demandes de brevets additionnels déposées en Grande-Bretagne les 14 janvier et 29 décembre 1965, sous le n° 1.743/1965, au nom de la demanderesse.)

La présente invention se rapporte à la fabrication de composés oléfiniques monohalogénés.

Dans le brevet français 1.359.016 de la demanderesse, on décrit un procédé de fabrication d'hydrocarbures halogénés, par exemple, le chlorure de vinyle, par mise en contact, à température élevée, d'un mélange gazeux contenant une oléfine, un halogénure d'hydrogène et de l'oxygène avec un catalyseur supporté, comprenant un composé d'un métal du groupe du platine, c'est-à-dire un métal tel que le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium. On précise aussi qu'il est désirable d'incorporer au catalyseur un composé d'un métal à valence variable, comme le chlorure de cuivre. Dans le brevet français 1.397.824, il a été signalé que l'activité d'un tel catalyseur pouvait être augmentée par adjonction d'un composé d'un métal des terres rares.

De tels procédés constituent déjà un progrès important, notamment pour la conversion en une étape de l'éthylène en chlorure de vinyle; en effet, le rapport chlorure de vinyle/1.2 dichloréthane dans les produits de la réaction est déjà relativement important. Néanmoins, quand dans un tel procédé, on veut augmenter le taux de conversion de l'éthylène en chlorure de vinyle, on accroît de façon importante la quantité de composés organiques brûlés en oxydes de carbone.

Or, la demanderesse a constaté que l'on peut obtenir de hauts rendements en oléfines monohalogénées ainsi que de hauts rapports entre oléfines monohalogénées et autres hydrocarbures halogénés, tout en évitant la combustion excessive des composés organiques en oxydes de carbone en faisant réagir à température élevée, une oléfine avec un halogénure d'hydrogène et une source d'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur comprenant du platine ou du rhodium ou un de leurs composés déposé sur un support bien spécifique.

L'objet de la présente invention est un procédé

de fabrication d'oléfines monohalogénées caractérisé en ce que l'on met en réaction à température élevée, une oléfine avec un halogénure d'hydrogène et une source d'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur contenant du platine ou du rhodium ou un de leurs composés déposé sur un support en oxyde de titane, de zirconium ou d'aluminium à faible surface spécifique.

Il est préférable d'incorporer dans le catalyseur, qu'il soit à base de platine ou de rhodium, un autre composé d'un métal à valence variable, et particulièrement des composés de métaux des terres rares, comme ceux constitués entièrement ou en majeure partie d'un composé du cérium. On peut aussi incorporer un composé du cuivre ou du fer au lieu du composé d'un métal des terres rares, quoique les composés du cuivre et du fer aient tendance à se volatiliser aux températures élevées. Toutefois certains des avantages du catalyseur particulièrement préféré peuvent être obtenus en incorporant dans le catalyseur, contenant du cuivre ou du fer, un composé d'un métal des terres rares, par exemple les métaux ayant un nombre atomique compris entre 57 et 71. Le cas échéant, on peut incorporer dans le catalyseur selon l'invention d'autres composés de métaux à valence variable tel que l'uranium, le plomb, le titane et le zirconium ainsi que des composés de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Par exemple, le catalyseur peut contenir ces composés jusqu'à des teneurs de 2 % en poids calculées par rapport au métal. Les composés des métaux incorporés au catalyseur sont de préférence, mais pas nécessairement, les halogénures correspondant à l'halogénure utilisé ou au composé halogéné produit. La composition des éléments du catalyseur peut varier pendant la réaction. Ainsi, quand l'agent d'halogénéation est l'halogénure d'hydrogène, les composants du catalyseur peuvent se trouver sous forme de chlorures, de mélanges de chlorures et/ou de métaux, ou sous forme d'oxydes.

mais cette fois avec un support en oxyde de titane à grande surface, à savoir, 70 m<sup>2</sup>/g.

Après avoir maintenu la réaction pendant plusieurs heures dans des conditions identiques, on a analysé les gaz sortants et on a trouvé la composition suivante :

Composé	% en volume
—	—
Chlorure de vinyle.....	2,4
Oxyde de carbone.....	1,9
Bioxyde de carbone.....	1,9
Eau.....	6,2
Chlorure d'hydrogène.....	26,7
Oxygène.....	0,3
Éthylène.....	9,9
Azote.....	50,7

On peut noter que la concentration du chlorure de vinyle dans les gaz sortants du réacteur est beaucoup plus faible et que la combustion est beaucoup plus importante que dans l'exemple 4.

*Exemple 5.* — Un catalyseur sur support en oxyde de titane a été préparé comme dans l'exemple 3 mais contenait 5 % en poids de Cu, 3 % en poids de Ce et 0,25 % en poids de Rh. On a opéré comme à l'exemple 3 excepté que la température du four était de 478 °C. A l'équilibre les gaz sortants ont été analysés et contenaient :

Composé	% en volume
—	—
Chlorure de vinyle.....	5,1
Chlorure d'éthyle.....	0,1
Dichloréthylènes.....	1,2
1,2 dichloréthane.....	0,9
Oxyde de carbone.....	0,4
Bioxyde de carbone.....	1,2
Eau.....	10,0
Chlorure d'hydrogène.....	21,1
Oxygène.....	0,2
Éthylène.....	6,8
Azote.....	53,0

*Exemple 6.* — Dans cet exemple, l'oxyde de titane était à l'état de microsphères et avait une dimension moyenne de particules de 50  $\mu$  et une surface spécifique de 6,7 m<sup>2</sup>/g. L'oxyde de titane a été calciné pendant 2 heures à 825 °C. Le support en oxyde de titane a été imprégné avec du chlorure de cérium et du chlororhodate d'ammonium et puis séché. Le catalyseur contenait 5 % en poids de Ce et 0,1 % en poids de Rh.

Le réacteur comprenait un tube en verre, résistant à la chaleur, disposé verticalement et d'un diamètre interne de 2,5 cm. Le tube était équipé d'une chambre centrale d'un diamètre de 0,63 cm contenant un thermo-couple et d'un disque en verre fritté, placé dans le fond pour soutenir le cataly-

seur. Le catalyseur avait un volume de 75 ml. Le réacteur était alimenté avec un débit de 12,5 l/heure (mesuré à 20 °C) par un mélange gazeux contenant 30 % en volume de HCl, 5,4 % en volume de O<sub>2</sub>, 12,9 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 51,7 % en volume de N<sub>2</sub>. Le mélange gazeux circulant en courant ascendant dans le réacteur maintenait le catalyseur à l'état fluidisé. La température du lit (2,5 cm au-dessus du disque) était de 360 °C.

Après 24 heures de réaction, les gaz sortants ont été analysés et contenaient :

Composé	% en volume
—	—
Chlorure de vinyle.....	51,
Dichloréthylènes.....	0,1
1,2 dichloréthane.....	0,1
Oxyde de carbone.....	0,1
Bioxyde de carbone.....	0,9
Eau.....	6,3
Chlorure d'hydrogène.....	25,4
Oxygène.....	1,5
Éthylène.....	7,5
Azote.....	53,0

*Exemple 7.* — Le support était formé de pastilles d'oxyde de titane de dimensions analogues à celles décrites dans l'exemple 1 et ayant une surface spécifique de 5 m<sup>2</sup>/g. L'oxyde de titane avait été calciné pendant 4 heures à 900 °C. Le catalyseur sur support en oxyde de titane avait été préparé de façon semblable à celle de l'exemple 3 mais contenait 5 % en poids de Ce et 0,1 % en poids de Rh.

On a procédé comme à l'exemple 1 sauf qu'on a employé du bromure d'hydrogène comme halogénure d'hydrogène et que la température du réacteur était de 450 °C.

Après plusieurs heures de réaction, les gaz sortants ont été analysés et avaient la composition suivante :

Composé	% en volume
—	—
Bromure de vinyle.....	7,0
1,2 dibromoéthane.....	0,4
Oxyde de carbone.....	0,6
Bioxyde de carbone.....	1,1
Eau.....	9,1
Bromure d'hydrogène.....	22,4
Oxygène.....	0,6
Éthylène.....	6,3
Azote.....	52,5

*Exemple 8.* — Comme support on a employé l'alumine à faible surface décrite à l'exemple 1 mais imprégnée et séchée de façon que le catalyseur contienne 5 % en poids de cérium et 0,1 % en poids de platine.

On a procédé comme à l'exemple 1 excepté que

la température du four était de 425 °C. Après plusieurs heures de réaction, les gaz sortants ont été analysés et contenaient :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	2,9
Dichloréthylènes.....	0,3
Oxyde de carbone.....	0,6
Bioxyde de carbone.....	0,5
Eau.....	5,2
Chlorure d'hydrogène.....	24,8
1.2 Dichloréthane.....	0,7
Oxygène.....	3,1
Éthylène.....	10,1
Azote.....	51,8

*Exemple 9.* — Comme support on a employé des pastilles d'oxyde de zirconium dont les dimensions sont celles décrites dans l'exemple 1. L'oxyde de zirconium avait été calciné pendant 4 heures à 900 °C et avait une surface spécifique de 12,8 m<sup>2</sup>/g. Le support avait été imprégné et séché et le catalyseur contenait 5 % en poids de cérium et 0,1 % en poids de rhodium.

On a répété le procédé de l'exemple 1 excepté que la température du four était de 425 °C et que la composition du gaz d'alimentation était la suivante : 29,0 % en volume de HCl, 5,7 % en volume de O<sub>2</sub>, 13,3 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 52,0 % en volume de N<sub>2</sub>.

Après 4 jours de réaction, l'analyse des gaz sortant du réacteur a donné le résultat suivant :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	5,5
Dichloréthylènes.....	0,4
1.2 dichloréthane.....	0,1
Oxyde de carbone.....	0,8
Bioxyde de carbone.....	1,2
Eau.....	8,4
Chlorure d'hydrogène.....	23,3
Oxygène.....	0,1
Éthylène.....	6,8
Azote.....	53,4

*Exemple 10.* — On a préparé un catalyseur sur support en oxyde de titane comme dans l'exemple 4 excepté que le catalyseur supporté contenait 5 % en poids de Ce, 0,1 % en poids de Rh et 1 % en poids de K.

On a opéré comme à l'exemple 1 sauf que la composition du gaz d'alimentation était la suivante : 29,0 % en volume de HCl, 6,0 % en volume de O<sub>2</sub>, 12,9 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 52,1 % en volume de N<sub>2</sub>.

Après 7 jours de réaction, l'analyse des gaz sortant du réacteur a donné les résultats suivants :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	4,8
Dichloréthylènes.....	0,6
1.2 dichloréthane.....	0,6
Oxyde de carbone.....	0,3
Bioxyde de carbone.....	0,6
Eau.....	7,4
Chlorure d'hydrogène.....	23,0
Oxygène.....	1,7
Éthylène.....	7,0
Azote.....	54,0

*Exemple 11.* — Le support était formé de pastilles d'oxyde de titane dont les dimensions sont celles décrites dans l'exemple 1 et d'une surface spécifique d'environ 70 m<sup>2</sup>/g. Le support avait été imprégné et séché et contenait 5 % en poids de cérium et 0,1 % en poids de rhodium. Après imprégnation, le support avait été calciné pendant 4 heures à 800 °C et avait une surface spécifique de 10,8 m<sup>2</sup>/g.

Le procédé de l'exemple 1 a été répété sauf que la température du four était de 425 °C.

Après 8 jours de réaction les gaz sortants ont été analysés et avaient la composition qui suit :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	5,4
Dichloréthylènes.....	0,6
1.2 dichloréthane.....	0,4
Oxyde de carbone.....	0,5
Bioxyde de carbone.....	1,7
Eau.....	9,0
Chlorure d'hydrogène.....	22,8
Oxygène.....	0,1
Éthylène.....	7,3
Azote.....	52,2

*Exemple 12.* — Le support était l'oxyde de titane comme décrit dans l'exemple 4. L'oxyde de titane avait été imprégné et séché et contenait 0,1 % en poids de rhodium et 5 % en poids de plomb.

On a procédé comme à l'exemple 1 excepté que la température du four était de 450 °C.

On a analysé les gaz sortants après quelques heures et on a trouvé la composition suivante :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	5,7
Dichloréthylènes.....	0,2
1.2 dichloréthane.....	0,3
Oxyde de carbone.....	0,9
Bioxyde de carbone.....	1,0
Eau.....	8,3
Chlorure d'hydrogène.....	23,2
Oxygène.....	0,9
Éthylène.....	7,5
Azote.....	52,0

*Exemple 13.* — On a préparé un catalyseur sur support d'alumine comme dans l'exemple 1 excepté que le support avait été imprégné et séché de façon qu'il contienne 5 % en poids de Ce, 0,1 % en poids de Rh et 1 % en poids de Ti.

On a de nouveau opéré comme à l'exemple 1 sauf que le mélange gazeux d'alimentation contenait 29,0 % en volume de HCl, 6,7 % en volume de O<sub>2</sub>, 12,6 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 51,7 % en volume de N<sub>2</sub> et que la température du four était de 451 °C.

Après plusieurs jours de réaction l'analyse des gaz sortants donnait la composition suivante :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	6,0
Dichloréthylènes.....	0,6
1.2 dichloréthane.....	0,3
Oxyde de carbone.....	0,3
Bioxyde de carbone.....	1,4
Eau.....	9,1
Chlorure d'hydrogène.....	22,5
Oxygène.....	0,9
Éthylène.....	5,4
Azote.....	53,5

*Exemple 14.* — Le support était formé de pastilles d'oxyde de titane dont les dimensions sont celles de l'exemple 1. L'oxyde de titane avait été calciné pendant 4 heures à 950 °C et avait une surface spécifique de 3 m<sup>2</sup>/g. Le support avait été imprégné et séché de façon à contenir 0,1 % en poids de Rh et 5 % en poids de Ce.

On a procédé comme à l'exemple 1 excepté que le mélange gazeux contenait 29,0 % en volume de HCl, 6,6 % en volume de O<sub>2</sub>, 14,2 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 50,2 % en volume de N<sub>2</sub> et que la température du four était de 416 °C.

Après 6 heures de réaction on a analysé les gaz sortant du réacteur et trouvé la composition suivante :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	7,5
Dichloréthylènes.....	0,6
1.2 dichloréthane.....	0,4
Oxyde de carbone.....	0,3
Bioxyde de carbone.....	0,8
Eau.....	10,3
Chlorure d'hydrogène.....	20,8
Oxygène.....	0,8
Éthylène.....	5,8
Azote.....	52,7

*Exemple 15.* — Le catalyseur supporté était celui de l'exemple 6. Il a été employé dans la présente réaction catalytique entre l'éthylène, l'oxygène-

et le chlorure d'hydrogène pour fabriquer le chlorure de vinyle. On a fait varier la température et la composition du gaz d'alimentation sur une période continue de 2 mois.

On a procédé comme à l'exemple 6, en employant le catalyseur supporté dans un lit fluidisé mais avec cette différence que le mélange gazeux contenait 34 % en volume de HCl, 11,0 % en volume de O<sub>2</sub>, 13,8 % en volume de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 41,2 % en volume de N<sub>2</sub>.

Après plusieurs heures de réaction l'analyse des gaz quittant le réacteur a donné le résultat suivant :

Composé	% en volume
Chlorure de vinyle.....	4,5
Dichloréthylènes.....	0,5
1.2 dichloréthane.....	0,4
Oxyde de carbone.....	0,1
Bioxyde de carbone.....	1,3
Eau.....	7,2
Chlorure d'hydrogène.....	23,9
Oxygène.....	6,4
Éthylène.....	8,2
Azote.....	42,5

#### RÉSUMÉ

A. Procédé pour la fabrication d'oléfines monohalogénées, procédé caractérisé par les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à mettre un mélange gazeux comprenant une oléfine, un halogénure d'hydrogène et une source d'oxygène élémentaire en contact avec un catalyseur supporté à une température élevée, le catalyseur étant constitué de platine ou de rhodium ou d'un de leurs composés, le support étant choisi parmi les oxydes de titane, de zirconium ou d'aluminium à faible surface spécifique;

2° On incorpore au catalyseur un autre composé d'un métal à valence variable;

3° On incorpore au catalyseur un composé d'un métal des terres rares;

4° On incorpore au catalyseur un composé du cérium;

5° On incorpore au catalyseur un composé du cuivre ou du fer;

6° On incorpore au catalyseur un composé de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux;

7° Les composés catalytiques utilisés sont des halogénures correspondant aux composés halogénés produits;

8° Le rapport en poids, platine ou rhodium/support est de 0,01 % à 2 %, de préférence 0,02 % à 1 %;

9° Le rapport en poids, composés des terres rares et/ou composés d'autre métaux à valence

variable (calculé par rapport au métal)/support est de 0,5 % à 15 %;

10° La surface spécifique du support est de 0,5 à 50 m<sup>2</sup>/g et de préférence inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g;

11° Le support en oxyde de titane a été calciné à une température comprise entre 600 et 1 100 °C, de préférence entre 800 et 1 000 °C;

12° On utilise le catalyseur supporté en lit fixe et on dilue le catalyseur supporté avec une quantité supplémentaire du même support ou avec un diluant tel que la pierre ponce, le quartz ou le carbure de silicium;

13° On dispose le catalyseur supporté en lit dégressif;

14° On emploie le catalyseur en lit fluidisé;

15° Le réactif oléfinique est l'éthylène, l'halogénure d'hydrogène est le chlorure ou le bromure d'hydrogène et la température réactionnelle est comprise entre 300 et 550 °C, de préférence entre 300 et 500 °C;

16° Le réactif oléfinique est le propylène;

17° Le réactif oléfinique est choisi parmi les oléfines à chaîne droite ou ramifiée contenant quatre atomes de carbone ou plus;

18° Le réactif oléfinique est une oléfine cyclique comme le cyclohexène;

19° Le réactif oléfinique comprend un groupe aryle tel que le styrène;

20° On utilise une température réactionnelle comprise entre 250 et 550 °C;

21° On opère en présence d'un diluant gazeux qui comprend au moins un des gaz suivants : azote, oxydes de carbone, vapeur d'eau, excès d'oléfine, excès d'halogénure d'hydrogène.

B. Oléfines monohalogénées obtenues par le procédé suivant le paragraphe A ou autre procédé équivalent.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT & RINUT

THIS PAGE BLANK (USPTO)